

- On veillera à une présentation et une rédaction claires et soignées des copies. Il convient en particulier de rappeler avec précision les références des questions abordées.
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant clairement les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- Toutes les réponses devront être très soigneusement justifiées.
- Si un résultat donné par l'énoncé est non démontré, il peut néanmoins être admis pour les questions suivantes. Ainsi, les diverses parties du problème sont relativement indépendantes entre elles.
- Tous les résultats numériques seront donnés avec un nombre de chiffres significatifs compatibles avec les données fournies.

Le sujet de cette épreuve est constitué de deux parties indépendantes : la première partie est notée sur **4 points**, la deuxième sur **16 points**.

## Partie 1

### Puits de potentiel quantique

Les puits quantiques sont des empilements de couches cristallines alternées, pouvant être aussi minces que quelques monocouches atomiques, de semi-conducteurs de compositions chimiques différentes. On étudie dans cette partie une particule quantique, de masse  $m$ , d'énergie  $E$ , piégée dans un milieu d'épaisseur  $a$ . L'énergie potentielle  $V(x)$  ressentie par le quanton est représentée par le puits de potentiel infini à fond plat de largeur  $a$  défini par :

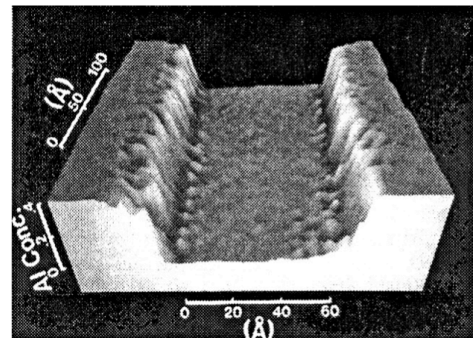


Figure 1 : Sandwich AlGaAs – GaAs – AlGaAs

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{pour } 0 \leq x \leq a \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases}$$

On rappelle l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x,t)$$

On cherche, pour  $0 \leq x \leq a$ , des solutions de l'équation de Schrödinger pour des états stationnaires tels que :  $\Psi(x,t) = \varphi(x)e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$ .

1. Justifier que quantiquement la fonction d'onde de la particule doit être nulle à l'extérieur du puits ( $x < 0$  et  $x > a$ ).
2. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par  $\varphi(x)$  pour  $0 \leq x \leq a$ .

3. Montrer que  $\varphi(x) = A \sin(n\pi \frac{x}{a})$ , avec  $n$  un entier positif, sont les états stationnaires qui vérifient les conditions aux limites.
4. En utilisant la condition de normalisation, montrer que  $A$  est donné par  $A = \sqrt{\frac{2}{a}}$ .
5. Représenter l'allure de  $\varphi(x)$  et celle de la densité de probabilité de présence  $|\Psi(x,t)|^2$  de la particule quantique en fonction de  $x$  pour les cas  $n=1$  et  $n=2$ . Comparer au cas d'une particule classique.
6. Montrer que les énergies  $E_n$  des états stationnaires sont données par  $E_n = \frac{1}{2m} \left( \frac{\pi \hbar}{a} \right)^2 n^2$ . On pose  $E_1 = \hbar \omega$  pour  $n=1$ . Exprimer  $E_n$  en fonction de  $n$  et  $\omega$ .
7. Un électron est confiné dans un puits quantique de potentiel infini de largeur  $a = 3,0 \text{ nm}$ . Ce puits est formé d'une couche de  $\text{GaAs}$  prise en « sandwich » entre deux couches de  $\text{AlGaAs}$ . On considère que l'électron possède une masse effective de  $m = 0,067 m_e$  avec  $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ . Déterminer la longueur d'onde  $\lambda$  correspondant à la transition entre les niveaux  $n=2$  et  $n=1$ . À quelle domaine du spectre électromagnétique appartient cette longueur d'onde. On donne la constante de Planck  $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  et la vitesse de la lumière dans le vide  $c_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ .

## Partie 2

### Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est le principal gaz associé à l'activité humaine. Il est l'une des causes principales du réchauffement climatique. Afin de réduire les émissions de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , plusieurs voies d'action se dégagent : la maîtrise de la consommation d'énergie, le développement de technologies ne produisant pas, ou très peu, de gaz à effet de serre, le captage et le stockage géologique du  $\text{CO}_2$  ...

Cette partie a pour but d'étudier quelques propriétés et utilisations du  $\text{CO}_2$ .

#### 1. Diagramme d'état du $\text{CO}_2$

La figure 2 représente le diagramme pression-température ( $P, T$ ) du dioxyde de carbone.

- 1.1. Identifier les points particuliers  $P_1$  et  $P_2$  du diagramme ( $P, T$ ) du dioxyde de carbone, les courbes  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  et l'état physique dans lequel se trouve ce dernier dans les zones :  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  et  $E_4$ .
- 1.2. On se place à la pression  $P_i = 1,0 \text{ bar}$  et dans l'état  $\text{CO}_2$  gazeux. Quelle est la plage de température correspondant à ces contraintes ?

**1.3.** Le dioxyde de carbone est pris initialement dans les conditions suivantes :  $P_i = 1,0 \text{ bar}$  et  $T_i = -73^\circ\text{C}$ .

**1.3.1.** Dans quel état se trouve le dioxyde de carbone ? Décrire les phénomènes observés lors d'un refroidissement à pression fixée, amenant le  $\text{CO}_2$  à la température finale  $T_f = 150\text{K}$ .

**1.3.2.** Tracer la courbe d'analyse thermique, graphe représentant la température de  $\text{CO}_2$  en fonctions du temps, lors de ce refroidissement à pression constante.

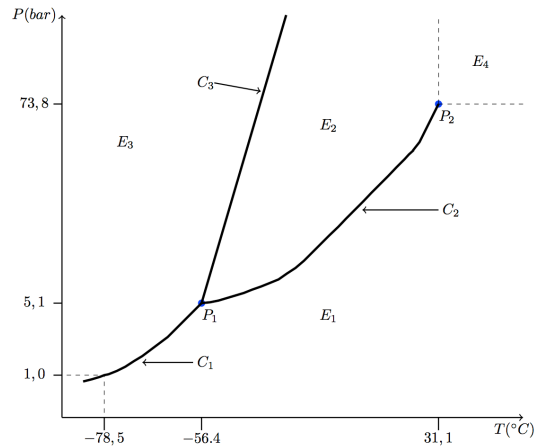


Figure 2 : Diagramme d'état du  $\text{CO}_2$

## 2. Le $\text{CO}_2$ , gaz réel

On considère une mole de dioxyde de carbone gazeux de volume molaire  $V_m$  sous la pression  $P$  et à la température  $T$  et obéissant à l'équation de Van Der Waals :

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

où  $a, b$  sont des constantes et  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits.

- 2.1.** Écrire l'équation d'état d'un gaz de Van Der Waals pour  $n$  moles du gaz.
- 2.2.** Rappeler deux hypothèses, une microscopique et une macroscopique, du modèle de gaz parfait.
- 2.3.** Dans le cas où  $a = 0$ , comparer le comportement d'un gaz de Van Der Waals à celui d'un gaz parfait. Quel sens physique donner à  $b$  ?
- 2.4.** Dans le cas où  $b = 0$ , comparer le comportement d'un gaz de Van Der Waals à celui d'un gaz parfait. Interpréter ce comportement en introduisant une interaction entre les particules, et en s'intéressant au choc entre une particule et une paroi.
- 2.5.** Préciser les unités de  $a$  et  $b$ . Quelle différence y a-t-il entre  $a$  et  $b$  d'une part et  $R$  de l'autre ?
- 2.6.** Le dioxyde de carbone gazeux est caractérisé par la fonction entropie  $S_m(U, V)$  pour une mole de gaz :

$$S_m(U, V) = S_{0m} + C_{vm} \ln \left( \frac{U_m + \frac{a}{V_m}}{U_{0m} + \frac{a}{V_{0m}}} \right) + R \ln \left( \frac{V_m - b}{V_{0m} - b} \right)$$

$S_{0m}$ ,  $U_{0m}$  et  $V_{0m}$  sont respectivement les valeurs de l'entropie, de l'énergie interne et du volume de cette mole de gaz dans un état de référence arbitraire donné.

**Donnée** : la capacité calorifique molaire à volume constant du dioxyde de carbone  $C_{Vm} = 28,50 J.mol^{-1}.K^{-1}$  et la constante  $a = 0,366 S.I..$

- 2.6.1. Exprimer l'entropie  $S(U, V)$  pour  $n$  mole.
- 2.6.2. Exprimer la différentielle,  $dS(U, V)$ , de l'entropie de  $n$  mole de gaz.
- 2.6.3. Donner une deuxième expression de la différentielle,  $dS(U, V)$ , de l'entropie de gaz.
- 2.6.4. En identifiant les deux expressions de  $dS(U, V)$ , montrer que l'expression de l'énergie interne,  $U(T, V)$ , de  $n$  mole de gaz est donnée par  $U = U_0 + nC_{Vm}T - \frac{n^2 a}{V}$ .
- 2.6.5. Interpréter l'existence et la forme du terme ajouté dans cette équation.
- 2.6.6. Deux moles de ce gaz subissent une détente de Joule – Gay-Lussac d'un volume initial  $V_1 = 5,00 dm^3$  et d'une température initiale  $T = 293,0 K$  à un volume final  $V_2 = 2V_1$ .
- 2.6.6.1. Calculer les variations de température et d'entropie correspondantes.
- 2.6.6.2. Comparer les résultats obtenus à ceux de la détente de deux moles de gaz parfait de même capacité calorifique molaire à volume constant dans les mêmes conditions initiales.

### 3. Mesure de la capacité thermique massique de $CO_2$ gazeux

- 3.1. Exprimer la chaleur  $Q_p$  reçue par un système à l'aide de la variation de l'enthalpie  $\Delta H$  de ce système lorsqu'il subit une transformation à pression constante égale à la pression extérieure.
- 3.2. Exprimer la capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  d'un système à l'aide de son enthalpie massique  $h$ .

Dans un calorimètre rempli d'eau, plonge un serpentín métallique parcouru par un courant gazeux de  $CO_2$  de débit massique constant  $d_m$ . Le gaz, arrive dans le calorimètre à une température  $T_1 = 373 K$ . On désigne par  $C$  (supposée constante) la capacité thermique totale incluant le calorimètre, ses accessoires et l'eau. On note  $T$  la température du calorimètre et de l'eau qu'il contient. En régime permanent, le calorimètre, l'eau qu'il contient et le gaz sortant sont à la même température  $T_2 = 310 K$ .

- 3.3. On suppose que le régime permanent est établi et que la capacité thermique massique  $c_p$  du  $CO_2$  est constante entre  $T_1$  et  $T_2$ .
- 3.3.1. Exprimer la chaleur  $\delta Q$  reçue par le dioxyde de carbone de la part du calorimètre pendant la durée  $dt$  en fonction de la variation de l'enthalpie massique  $\Delta h = h_2 - h_1$  du  $CO_2$  entre l'entrée et la sortie du calorimètre.

**3.3.2.** Exprimer  $\frac{\delta Q}{dt}$  en fonction de  $c_p$ ,  $d_m$ ,  $T_1$  et  $T_2$ . Quel est le signe de  $\frac{\delta Q}{dt}$  ?

**3.4.** Le calorimètre n'est pas parfaitement calorifugé. On tient compte des pertes thermiques que l'on modélise par unité de temps comme étant proportionnelles à l'écart entre la température  $T$  et celle  $T_0 = 293K$  du milieu extérieur, supposée constante. La chaleur  $\delta Q_{\text{perte}}$  cédée par le calorimètre à l'extérieur pendant le temps  $dt$  est donnée par :

$$\frac{\delta Q_{\text{perte}}}{dt} = k(T - T_0)$$

où  $k$  est une constante positive.

**3.4.1.** On se place en régime permanent ( $T = T_2$ ). Faire le bilan thermique au niveau du calorimètre et en déduire l'expression de  $c_p$  en fonction de  $k$ ,  $d_m$ ,  $T_0$ ,  $T_1$  et  $T_2$ .

**3.4.2.** On souhaite déterminer la valeur de la constante  $k$ . On utilise alors le procédé suivant : une fois le régime permanent atteint, on coupe le courant gazeux. La température  $T$  du calorimètre, initialement égale à  $T_2$ , varie. Établir la loi de variation de  $T(t)$  en fonction du temps  $t$ .

**3.4.3.** Après une durée  $\Delta t = 6 \text{ min}$ , on coupe le courant gazeux, la température  $T$  du calorimètre baisse de  $\Delta T = 2K$ . En déduire l'expression de  $k$  puis celle de  $c_p$ . Calculer numériquement  $k$  et  $c_p$ .

On donne  $C = 4 \text{ kJ.K}^{-1}$  et  $d_m = 0,47 \text{ g.s}^{-1}$ .

**3.5.** On considère un système constitué de molécules de dioxyde de carbone à température et pression ambiantes. On s'intéresse aux différents degrés de liberté qui contribuent à la capacité calorifique de ce gaz. Parmi les excitations associées aux mouvements ci-dessous, quelles sont celles qui sont susceptibles de contribuer à la chaleur spécifique du  $CO_2$  à température et pression ambiantes : translation du centre de masse des molécules, vibrations des molécules, rotations des molécules, mouvements des noyaux, mouvements des électrons ?

**3.6.** Par continuité avec le modèle du gaz parfait, quelle doit être la valeur de  $c_p$  ? Commenter. On donne la masse molaire  $M(CO_2) = 44 \text{ g.mol}^{-1}$ .

#### 4. Utilisation du $CO_2$ comme fluide frigorigène

Du fait des contraintes environnementales, de plus en plus lourdes, les frigoristes ont suscité de nombreuses études récentes sur le  $CO_2$  qu'ils souhaitent voir réemployer. En effet, le  $CO_2$  (R744) est un fluide frigorigène dont les caractéristiques thermodynamiques sont excellentes et permettent d'envisager un bel avenir pour ce fluide, malgré les pressions de service beaucoup plus élevées que celles des HFC qui peuvent poser des problèmes de sécurité.

On s'intéresse à un cycle réfrigérant décrit par une masse  $m = 1\text{kg}$  de  $\text{CO}_2$  dans une machine thermique ditherme. Les différentes étapes du cycle, supposé réversible, sont données dans le désordre :

- $A$  : Le fluide est mis en contact thermique isobare avec la source chaude de température  $T_C$ . Le transfert thermique massique associé à ce contact est  $q_C$ . À l'issue de ce contact thermique, le fluide est à la température  $T_C$ .
- $B$  : Le fluide est mis en contact thermique isobare avec la source froide de température  $T_F$ . Le transfert thermique massique associé à ce contact est  $q_F$ . À l'issue de ce contact thermique, le fluide est à la température  $T_F$ .
- $C$  : Le fluide passe dans le compresseur adiabatique qui lui fournit un travail massique  $w_{\text{comp}}$ .
- $D$  : Le fluide traverse un détendeur adiabatique à parois rigides.

Le diagramme  $(P, h)$  des frigoristes du  $\text{CO}_2$  représenté figure 3 donne la pression  $P$  en fonction de l'enthalpie massique  $h$ . Il correspond au dioxyde de carbone pouvant être liquide, gazeux ou à l'équilibre entre les deux phases. Il comporte les isothermes (température allant de  $-50$  à  $170^\circ\text{C}$ ), les courbes isentropiques (entropie massique  $s$  allant de  $1300$  à  $2600\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), les courbes isotitres dans la zone diphasée (valeurs de  $0,1$  en  $0,1$ ) et les courbes d'égal volume massique (allant de  $1,5$  à  $100\text{dm}^3.\text{kg}^{-1}$ ).

Le cycle décrit ci-dessus est représenté sur le digramme de la figure 3. Il est décrit dans l'ordre  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ .

On rappelle l'expression du premier principe pour un fluide en écoulement stationnaire :  $\Delta(h + e_c + e_p) = w_u + q_{th}$ , où  $h$  est l'enthalpie massique,  $e_c$  l'énergie cinétique massique et  $e_p$  l'énergie potentielle massique du fluide,  $w_u$  le travail mécanique utile qu'il reçoit et  $q_{th}$  l'énergie thermique reçue.

On néglige au cours des différentes étapes les variations d'énergie cinétique et d'énergie potentielle macroscopiques.

- 4.1. À l'aide d'un schéma, expliquer le fonctionnement d'une machine frigorifique. Définir l'efficacité  $e$  de cette machine.
- 4.2. Justifier que l'étape  $D$  correspondant à la traversée du détendeur est une détente isenthalpique du fluide (détente de Joule – Kelvin).
- 4.3. Reprendre le diagramme de la figure 4 et compléter le en indiquant par les lettres  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  les parties du cycle associées à ces étapes et en plaçant les points correspondants aux états 1, 2, 3 et 4.
- 4.4. Dans un tableau, indiquer, lorsque c'est possible, les valeurs de  $P$ ,  $T$ ,  $h$  et  $s$  pour les points 1, 2, 3 et 4.
- 4.5. Identifier au cours de quelles transformations se font les échanges thermiques avec la source chaude et la source froide.

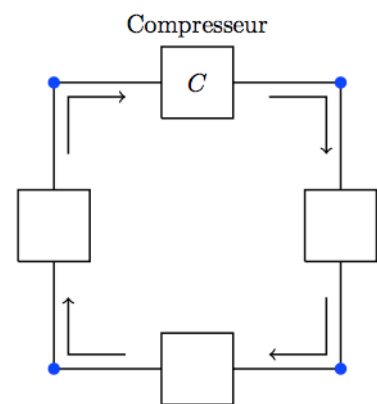


Figure 4 :

- 4.6.** Que valent la température  $T_C$  de la source chaude, la température  $T_F$  de la source froide et la température  $T_A$  à l'état de départ  $A$  ?
- 4.7.** Donner l'allure du cycle sur un diagramme  $(p,V)$  faisant apparaître la courbe de saturation de  $CO_2$ . Préciser le sens dans lequel le cycle est parcouru. Justifier l'allure des courbes isothermes en utilisant les cas limites.
- 4.8.** Calculer les chaleurs  $q_F$  et  $q_C$  échangées respectivement avec la source froide et la source chaude.
- 4.9.** Calculer le travail  $w_{comp}$  reçu par le fluide frigorigère.
- 4.10.** Dire, en justifiant, si la machine décrite fonctionne en moteur ou en pompe à chaleur.
- 4.11.** Calculer l'efficacité  $e$  du cycle et la comparer avec celle ( $e_C$ ) du cycle de Carnot. Expliquer comment améliorer  $e$ .
- 4.12.** Expliquer comment on peut, sur le diagramme de la figure 3, évaluer l'efficacité du cycle (indiquer le principe sans chercher à effectuer de calcul).
- 4.13.** Calculer la valeur de l'entropie  $s_{créée}$  créée par unité de masse parcourant le cycle.

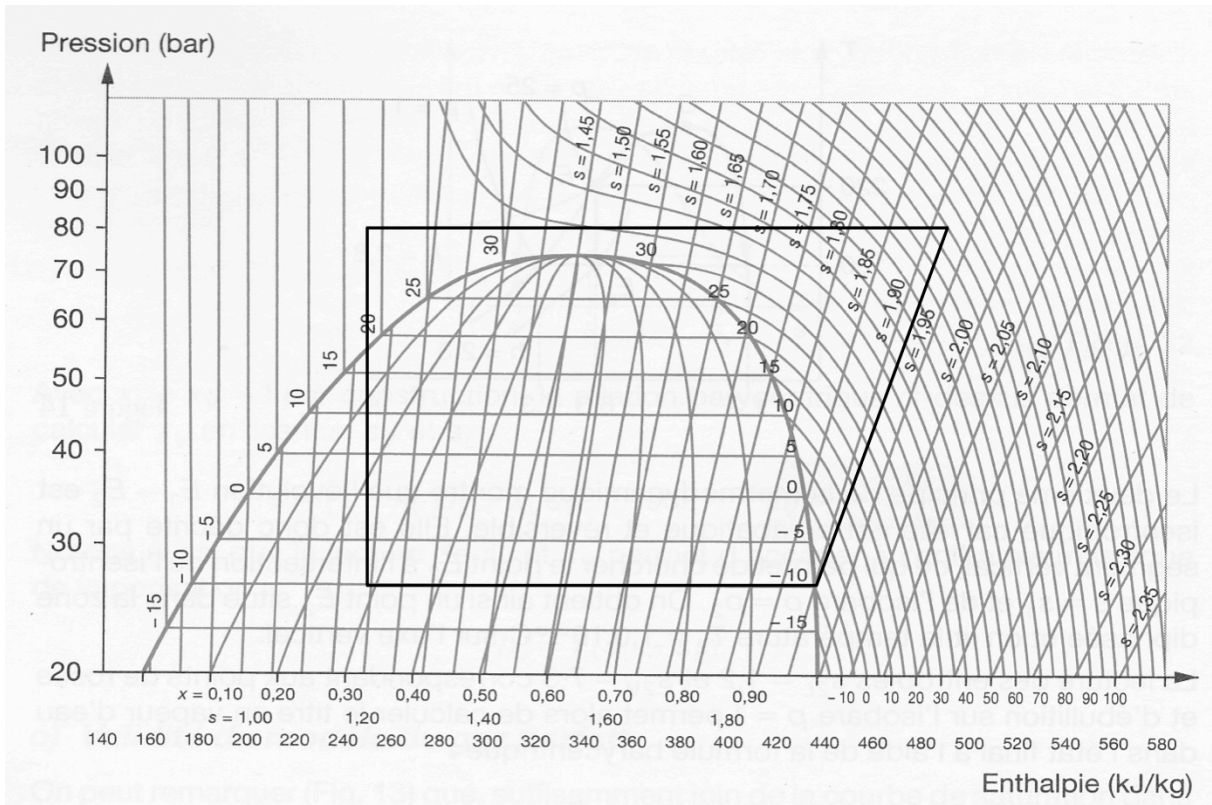


Figure 3 : Diagramme ( $P,h$ ) des frigorisés du  $CO_2$